

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 544.6.018

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
« ____ » _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

**«Влияние анионного допирования на структуру и транспортные свойства
протонных проводников $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ »**
(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)
№2.1.1.1/37

Зав. кафедрой неорганической
химии, профессор, д.х.н.

А.Я. Нейман

Научный руководитель
д.х.н., профессор

И.Е. Анимица

Исполнитель НИР

Н.А. Тарасова

Екатеринбург 2013

РЕФЕРАТ

Автор Тарасова Наталия Александровна (Tarasova Natalia)

Аннотация: В рамках данной работы проведен синтез перовскитоподобных оксифторидов на основе $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, исследованы их структура (методами рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии), процессы гидратации, термические и электрические свойства. Установлено, что исследуемые фазы способны к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы и протонному переносу. Проведены исследования общей проводимости при варьировании температуры в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}}=4.5 \cdot 10^{-4}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}}=1.42 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах. Установлено, что присутствие малых концентраций фтора увеличивает кислородно-ионную и протонную проводимость.

The novel perovskite-type oxyfluorides based on $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ and $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ were synthesized and their structure (X-ray, infrared spectroscopy), thermal properties, hydration behaviour and electrical properties have been investigated. These phases are capable of dissociative dissolution of water and can exhibit proton transport. Electrical conductivity were measured with varying T in dry ($p_{\text{H}_2\text{O}}=4.5 \cdot 10^{-4}$ atm) and wet ($p_{\text{H}_2\text{O}}=1.42 \cdot 10^{-2}$ atm) atmospheres. It was established that small F⁻-concentrations can improve the oxide-ion and the proton conductivities.

Ключевые слова: оксифторид, анионное допирование, структурные вакансии кислорода, локальная структура., протонная проводимость.

Key words: oxyfluoride, anion doping, structural oxygen vacancies, local structure, proton conductivity

Тема отчета: «Влияние анионного допирования на структуру и транспортные свойства протонных проводников $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ »

«The influence of anion doping on the structure and transport properties of proton conductors $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ and $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ »

Результаты работы опубликованы в журнале ВАК «Электрохимия», сборнике трудов XVI международного междисциплинарного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (две публикации) и сборнике трудов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов».

СОДЕРЖАНИЕ

Список условных обозначений	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. Научные предпосылки	6
2. Экспериментальные методы	7
3. Результаты и обсуждение	9
3.1. Рентгеновские исследования	9
3.2. Особенности локальной структуры	11
3.3. Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования	13
3.4. Формы кислородно-водородных групп	15
3.5. Электрические свойства	17
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	21
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	22
ПРИЛОЖЕНИЕ	23

Список условных обозначений

p_{H_2O} , p_{O_2}	- парциальное давление паров воды, кислорода в газовой фазе
n	- число молей воды в расчете на формульную единицу состава вещества
R, U, C, I	- сопротивление, напряжение, емкость, ток
ТГ	- термогравиметрия
ДСК	- дифференциальная сканирующая калориметрия
R, U, C, I	- сопротивление, напряжение, емкость, ток
ИК	- инфракрасная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В последнее годы одной из актуальных задач химического материаловедения является поиск новых керамических материалов с заданными свойствами для использования в различных электрохимических устройствах. Особое место занимают сложнооксидные фазы, характеризующиеся кислородным дефицитом в анионной подрешетке. Наличие вакансий кислорода обуславливает проявление кислородно-ионного переноса в сухой атмосфере и протонного во влажной.

Среди сложнооксидных соединений, проявляющих кислородно-ионную либо протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от нее. Наличие вакантных позиций в анионной подрешетке способствует возможности диссоциативного поглощения воды и проявлению протонной проводимости. Как перспективные материалы, пригодные для использования в качестве мембран и устойчивые в широкой области парциальных давлений кислорода и температур, успешно зарекомендовали себя перовскитоподобные материалы $ABO_{3-\delta}$. Однако помимо классических перовскитных фаз большой интерес представляют структурно-разупорядоченные перовскитоподобные соединения, в которых реализуется значительный кислородный дефицит, такие, например, как $A_3B_3O_8$ и $A_4B_4O_{11}$.

Оптимизация транспортных свойств сложных оксидов возможна путем различного рода замещений. Новым перспективным методом является анионное допирование, которое позволяет открыть принципиально новые пути для модификации структуры и свойств соединений, поскольку динамика кислородной подрешетки определяет подвижность протонов и, в итоге, протонную проводимость. При этом близость ионных радиусов кислорода и фтора создает благоприятные предпосылки для синтеза новых оксифторидных фаз.

Целью данной работы явилось изучение влияния анионного допирования на структуру и транспортные свойства протонных проводников $Ba_3In_2ZrO_8$ и $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, включающее синтез и комплексное исследование физико-химических свойств новых кислород-дефицитных оксифторидов (транспортные свойства, термогравиметрия, масс-спектрометрия, ИК) в широкой области T , pH_2O .

1. Научные предпосылки

В последнее время одной из актуальных задач химического материаловедения является поиск новых керамических материалов с заданными свойствами для использования в различных электрохимических устройствах [1]. Среди них особое место занимают протонные электролиты, так как протон, как носитель заряда, в силу своей специфики способен проявлять высокую подвижность, тем самым обеспечивая значимый уровень транспортных свойств. Благодаря селективному транспорту протонов, многие протонные твердые электролиты уже нашли практическое применение в качестве мембран таких устройств, как топливные элементы, водородные насосы и сенсоры, электролизеры для получения водорода, мембранные реакторы (де)гидрирования углеводородов.

Среди сложнооксидных соединений, проявляющих протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от нее. Наличие вакантных позиций в анионной подрешетке способствует возможности диссоциативного поглощения паров воды и проявлению протонной проводимости. Кислородные вакансии могут задаваться как акцепторным допированием, так и являться следствием структурного разупорядочения. Максимальный кислородный дефицит реализуется у состава $A_2B_2O_5 \equiv ABO_{2.5}$, однако между составами ABO_3 и $A_2B_2O_5$ возможно формирование индивидуальных фаз промежуточного состава, например, $A_3B_3O_8$ и $A_4B_4O_{11}$, с различной концентрацией вакансий кислорода [2,3].

Перспективными сложными оксидами со структурной разупорядоченностью в кислородной подрешетке, способными к проявлению протонной проводимости, являются $Ba_3In_2ZrO_8$ и $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ [4]. Поскольку вакансии кислорода в них распределены статистически, то данные составы характеризуются достаточно высокими значениями кислородной проводимости в сухой атмосфере, а также значительным откликом на пары воды при смене влажности и появлением протонного вклада проводимости при температурах ниже 500°C.

Оптимизация транспортных свойств сложных оксидов возможна путем различного рода замещений. На сегодняшний день наиболее полно изучено катионное допирование. Однако изучение анионного замещения позволяет открыть принципиально новые пути для модификации структуры и свойств соединений, поскольку динамика кислородной подрешетки определяет подвижность протонов и, в итоге, протонную проводимость. При этом близость ионных радиусов кислорода и фтора создает благоприятные предпосылки для синтеза новых оксифторидных фаз.

Действительно, для сложнооксидных систем, характеризующихся наличием упорядоченных вакантных кислородных позиций, нами было показано, что введение малых концентраций фтора в структуру оксидов позволяет увеличить кислородно-ионную и протонную проводимость [5]. Применение метода гетеровалентного допирования анионной подрешетки, как принципиально нового подхода к управлению подвижностью протонов, к протонпроводящим сложным оксидам со статистически распределенными вакансиями кислорода, позволит получить новый класс фтор-замещенных анион-дефицитных фаз, которые принципиально могут быть использованы в качестве компонентов различных электрохимических устройств.

2. Экспериментальные методы

Образцы $\text{Ba}_{3-0.5x}\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_{2x}$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO_3 , In_2O_3 , ZrO_2 , BaF_2 . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800°C - 1200°C) и многократных перетирах.

Для проведения исследований дальнего порядка полученных соединений, их локальной структуры и морфологии поверхности осуществлена предварительная подготовка образцов. Для получения осушенных либо гидратированных образцов вещества подвергались термической обработке в соответственно сухой или влажной атмосфере путем медленного охлаждения от 1000°C до 200°C со скоростью $1^\circ/\text{мин}$.

Парциальное давление паров воды задавали следующим образом:

- циркуляцией воздуха, последовательно пропущенного через 30% раствор NaOH (осуществляется очистка от CO_2 для предотвращения карбонизации керамики) и насыщенный раствор KBr – *влажная атмосфера* ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2\cdot 10^{-2}$ атм.);
- циркуляцией воздуха, пропущенного через гранулированный хлорид кальция CaCl_2 , порошок оксида фосфора P_2O_5 и реактив АСКАРИТ, содержащий твердую щелочь (для улавливания CO_2) – *сухая атмосфера* ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5\cdot 10^{-5}$ атм.).

Рентгеновский анализ проводили с целью контроля фазового состава продуктов синтеза. Рентгенограммы были получены на дифрактометре Bruker Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ – излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале $2\theta = 20^\circ$ – 80° с шагом $0.05^\circ\theta$ и экспозицией 1 секунда на точку.

Определение параметров элементарных ячеек проводили с использованием компьютерных программ KRIST, IDENT, INDEX, входящих в комплект к электронной базе данных ASTM. Также для определения фазового состава на этапе синтеза образцов использовалась база данных дифрактометра Bruker. Уточнение кристаллической

структуры ряда фаз проводили по данным рентгеновской дифракции методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием компьютерной программы FullProf.

Исследование ИК-спектров образцов проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 50 до 600 см⁻¹ и от 400 до 4000 см⁻¹ методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance. Порошкообразным образцом исследуемого соединения заполняли кюветное отделение приставки и помещали в прибор, затем проводили снятие ИК-спектра.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (NETZSCH) в интервале температур 40-1200°C и скоростью нагрева 10°/мин. Перед измерениями образцы подвергались термической обработке во влажной атмосфере (pH₂O=1,92·10⁻² атм) путем медленного охлаждения от 1000°C до 200°C со скоростью 1°/мин с целью получения гидратированных форм образцов.

Для измерения электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 24 часов. Вжигание платиновых электродов проводили при температуре 900°C в течение 3 часов.

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности: *сухая атмосфера* (pH₂O=3.5·10⁻⁵ атм.), *влажная атмосфера* (pH₂O=2·10⁻² атм.);

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц – 1 МГц с амплитудой сигнала 15мВ с использованием измерителя параметров импеданса ИПИ-3. Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с Т, pH₂O, pO₂. Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting. Удельную электропроводность рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_{yd} = \frac{1}{R} * \left(\frac{l}{S} \right), \quad (2.1)$$

где l – толщина образца, см; S – площадь поверхности поперечного сечения, см²; R – объемное сопротивление образца, Ом, рассчитанное из данных электрохимического импеданса.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгеновские исследования

В настоящей работе твердофазным методом проведен синтез образцов в области составов $\text{Ba}_{3-0.5x}\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_x$ ($x=0\ldots 0.3$), и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_{2x}$ ($x=0\ldots 0.3$), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$ ($x=0\ldots 0.3$) и $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($x=0\ldots 0.3$). Рентгенографическое исследование полученных образцов показало, что составы в интервале $0.10 \leq x \leq 0.30$ однофазны и характеризуются кубической структурой простого (одинарного) перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Поэтому можно предполагать, что на основе $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ происходит формирование твердых растворов $\text{Ba}_{3-0.5x}\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0.3$), а на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ - твердых растворов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

Параметр элементарной ячейки для недопированных составов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ составил $4.193(2) \text{ \AA}$ и $a=4.204(3) \text{ \AA}$ соответственно, что хорошо соотносится с полученными ранее значениями [6], при этом высокая симметрия предполагает статистическое расположение вакансий кислорода.

Для определения координат атомов и межатомных расстояний в структуре оксифторидов рентгенографические данные были обработаны с использованием метода Ритвельда. Полученные результаты для состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ представлены на рисунке 3.1 и в таблице 3.1.

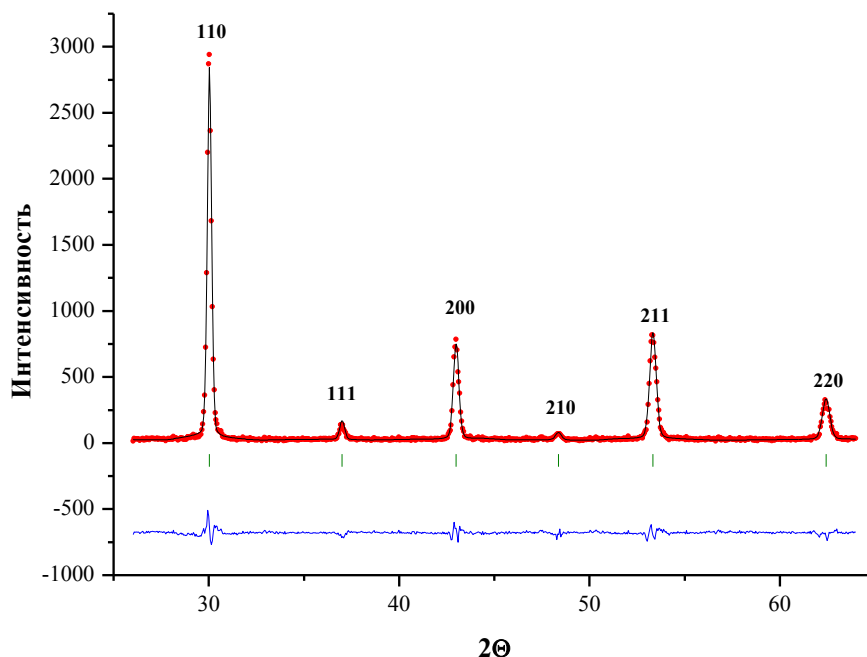


Рисунок 3.1 - Рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Таблица 3.1 Результаты уточнения структуры безводного образца $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$

Пространственная группа $Pm\bar{3}m$, кубическая симметрия.

Параметры элементарной ячейки:

$$a = 4.204(3) \text{ \AA}$$

Характеристики атомов:

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA})^2$
Ba	1b	0.5	0.5	0.5	0.76(3)
In/Zr	1a	0	0	0	0.52(1)
O/F	3d	0.5	0	0	1.53(1)

$$R_{\text{wp}}=6.12, R_e=4.02, \chi^2=2.53$$

На рисунке 3.2 представлена эволюция рентгенограмм твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ при увеличении содержания фтора. Значения параметров элементарной ячейки фтор-замещенных образцов близки к значениям для недопированного состава ($a=4.204 \text{ \AA}$). Это позволяет предполагать, что введение фтора в анионную подрешетку существенным образом не влияет на параметры решетки (рисунок 3.3).

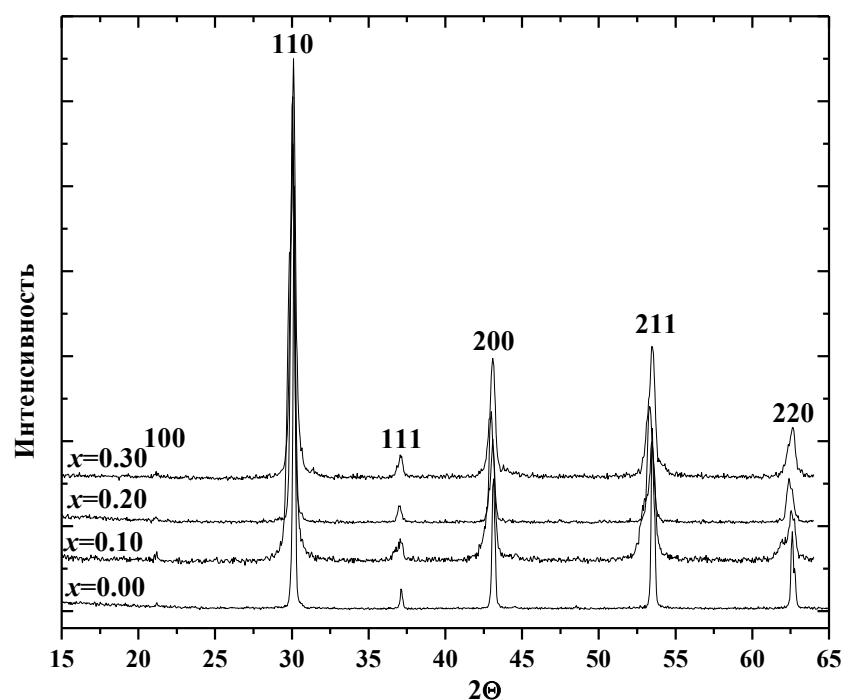


Рисунок 3.2 - Данные рентгенофазового анализа для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$

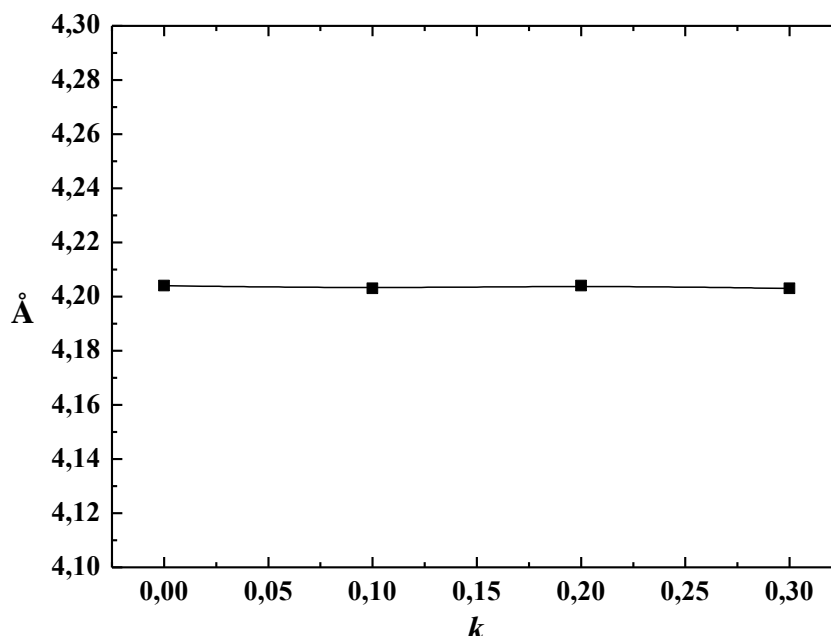


Рисунок 3.3 - Концентрационная зависимость параметра ячейки $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$

Как и для $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, значения параметров элементарной ячейки для остальных фтор-замещенных образцов близки к значениям для недопированного состава и составляют $a = 4.193 \text{ Å}$ для $\text{Ba}_{3-0.5x}\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0.3$), и $a = 4.204 \text{ Å}$ для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$. Таким образом, установлено, что вне зависимости от механизма анионного допирования, введение фтора в кислородную подрешетку существенным образом на параметры решетки не влияет.

3.2. Особенности локальной структуры

Результаты рентгенографических исследований дают информацию о дальнем порядке структуры соединений. Однако для получения более детальной информации о строении изучаемых веществ необходимо исследование локальной симметрии ближнего окружения, которое может быть осуществлено при помощи такого спектроскопического метода, как инфракрасная спектроскопия (ИК).

В зависимости от конкретных спектроскопических задач исследования проводят в различных диапазонах волновых чисел. В данном разделе будет рассмотрена область низких частот ИК-спектров (ниже 600 см^{-1}), позволяющая идентифицировать колебания решетки. Высокочастотная область ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$), дающая представление о присутствии кислородно-водородных групп в структуре, будет обсуждена позже, в главе, посвященной процессам гидратации исследуемых соединений (раздел 3.4).

Анализ полного неприводимого представления для кубических перовскитов ABO_3 показывает, что в ИК спектре соединений данной структуры активными являются три типа колебаний: колебания катионной подрешетки $\text{A}[\text{BO}_6]$, а также валентные и деформационные колебания связей B-O и O-B-O , соответственно [7]. Согласно данным правилам отбора, в ИК-спектре недопированного BaZrO_3 выделены три основных полосы поглощения [8]. Линия 135 см^{-1} характеризует колебания катионной подрешетки Ba^{2+} (то есть валентные колебания $\text{Ba}[\text{ZrO}_6]$). Сигналы с частотой 330 см^{-1} и 550 см^{-1} соответствуют деформационным O-Zr-O и валентным Zr-O колебаниям.

В настоящей работе получены ИК-спектры для составов из области гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, где в В-подрешетке находится равное количество атомов циркония и индия. На рисунке 3.4 представлены спектры безводных образцов $x=0.00$ и 0.10 . Как видно, частоты колебаний, обусловленные подрешеткой Ba^{2+} , не меняются по сравнению с недопированным $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и проявляются в области 135 см^{-1} . Это позволяет говорить о том, что допирование анионной подрешетки ионами F^- не оказывает существенного влияния на колебания Ba^{2+} -подрешетки.

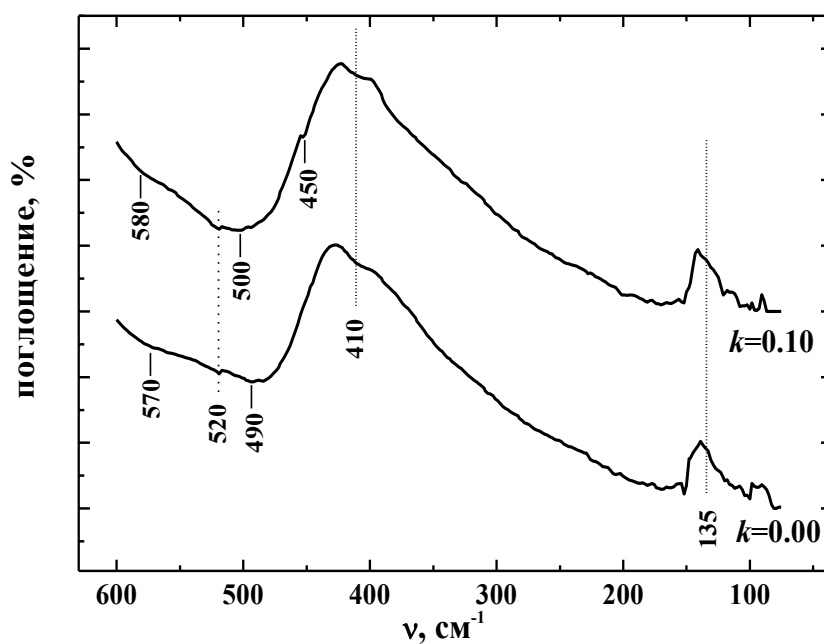


Рисунок 3.4 – ИК-спектры безводных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$

В полученных спектрах как для оксифторидов составов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, так и для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, в области валентных колебаний связей металл-кислород наблюдается широкая несимметричная полоса $570\text{--}430 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о наложении колебаний связей Zr-O и In-O друг на друга. То есть, области частот валентных колебаний связей In-O и Zr-O перекрываются, и невозможно выделить колебания отдельных связей.

Присутствие в анионной подрешетке ионов фтора приводит к появлению в спектрах оксифторидов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ полосы 450 см^{-1} . Данный сигнал лежит в области более низких частот по сравнению с колебаниями связей In-O и Zr-O, что позволяет отнести его к колебаниям связи металл-фтор. Однако нельзя однозначно сказать, какой связи In-F или Zr-F он принадлежит ввиду перекрывания областей их колебаний.

Необходимо отметить, что гидратация как фтор-замещенного $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, так и недопированного $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ не оказывает влияния на вид ИК спектров. Это является разумным, так составы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ как до, так и после гидратации характеризуются кубической симметрией.

3.3. Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования

Появление протонной проводимости для сложных оксидов обусловлено возможностью диссоциативного поглощения в их структуру молекул воды из газовой фазы, что приводит к образованию протонных дефектов. Присутствие в исследуемом веществе кислородно-водородных групп может быть обнаружено с использованием метода синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. По убыли массы вещества при его нагревании можно оценить количество молей воды, приходящееся на формульную единицу сложного оксида (при условии, что никаких других летучих веществ не выделяется). Предполагая возможность заполнения кислородных вакансий кислородом, пришедшим от молекулы воды согласно уравнению 3.1 [9,10], можно ожидать, что фаза определенного состава будет характеризоваться некоторым максимальным водопоглощением, которое далее по тексту будем называть теоретическим пределом гидратации.



Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования проведены для ряда полученных в работе фтор-замещенных составов. На рисунке 3.5 представлены результаты для составов с $x=0.2$.

Более подробно процессы гидратации были изучены для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Полученные результаты представлены на примере состава $x=0.1$ на рисунке 3.6. Как видно, образец претерпевает уменьшение массы в интервале температур от 200°C до 400°C , что, согласно данным масс-спектрометрии, соответствует удалению воды из матрицы сложного оксида. Выделения таких летучих компонентов, как CO_2 , O_2 , HF не наблюдалось.

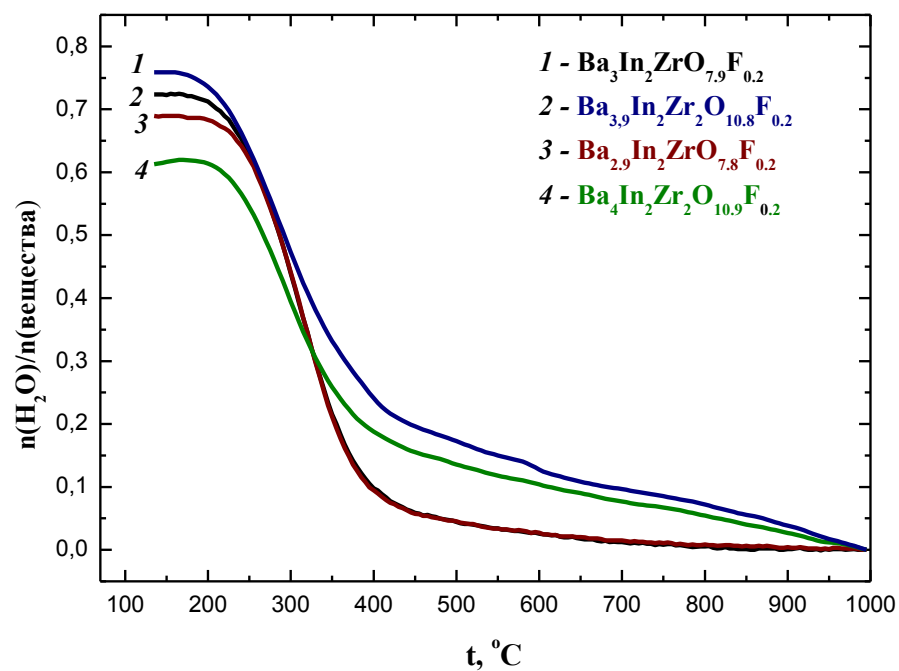


Рисунок 3.5 - Данные ТГ для составов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_{7.9}\text{F}_{0.2}$ (1), $\text{Ba}_{3.9}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.2}$ (2), $\text{Ba}_{2.9}\text{In}_2\text{ZrO}_{7.8}\text{F}_{0.2}$ (3), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.2}$ (4)

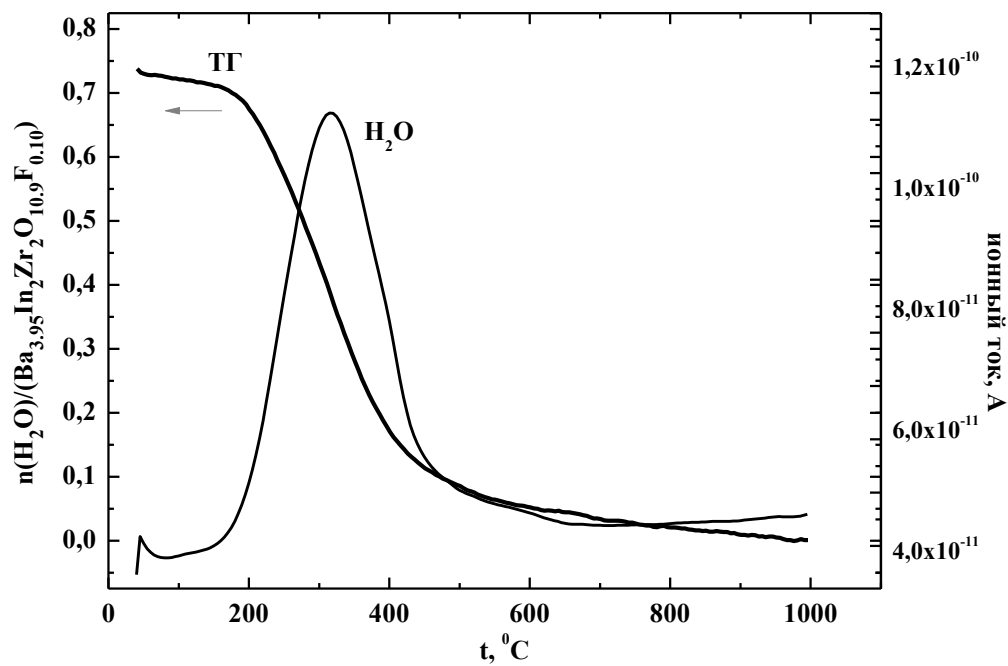


Рисунок 3.6 - Данные ТГ и масс-спектрометрии для состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}$

Изменения массы образцов были пересчитаны на количество моль воды, приходящееся на формульную единицу сложного оксида. Все образцы характеризуются близкими степенями гидратации 0.60-0.70 воды на 1 формульную единицу, что коррелирует со значением для недопированного образца $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (0.62 моль).

Отсутствие тенденции изменения степени гидратации с концентрацией фтора может быть объяснено структурными особенностями исследуемых фаз. Так, в отличие от $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, где вакансии кислорода в структуре упорядочены, в $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ они распределены статистически. Кроме того, для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ отсутствует упорядочение индиевых и циркониевых полиэдров друг относительно друга. Это дает возможность говорить о статистическом распределении фтора в структуре оксифторидов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, то есть о равновероятном его участии и в октаэдрической, и тетраэдрической координации, что обуславливает некоторое усредненное значение степени гидратации.

3.4. Формы кислородно-водородных групп

Метод ИК-спектроскопии позволяет осуществлять анализ кислородно-водородных групп в сложных соединениях. В структуре сложных оксидов вода может присутствовать в виде гидроксид-ионов OH^- , ионов гидроксония H_3O^+ и непосредственно H_2O . Изолированная молекула H_2O имеет три основных нормальных колебания, которым соответствуют частоты 1595 cm^{-1} (деформационное колебание δ), 3654 (симметричное валентное колебание ν_s) и 3756 (асимметричное валентное колебание ν_{as}). В результате ассоциации связей частоты колебаний смещаются и лежат в области 2700-3650 cm^{-1} (валентные) и 1580-1670 cm^{-1} (деформационные). В интервале 2100-2300 cm^{-1} может присутствовать слабое поглощение, обусловленное составным тоном - суммарной комбинацией валентных и деформационных колебаний молекул воды.

Для иона гидроксония H_3O^+ в области деформационных колебаний наблюдается довольно узкая и интенсивная полоса вблизи 1700 cm^{-1} , частота её колеблется в пределах 1670-1750 cm^{-1} . Другое деформационное колебание расположено вблизи 1150 cm^{-1} (небольшая интенсивность) и возможно наложение других полос. Полосы валентных колебаний, обнаруживаемые в интервале 3400 - 2700 cm^{-1} , отличаются очень большой шириной.

Валентные колебания гидроксо-группы OH^- лежат в интервале частот 3700 - 3650 cm^{-1} , а деформационные – ниже 1500 cm^{-1} [11].

Вследствие того, что в области валентных колебаний невозможно однозначно разделить полосы, относящиеся к колебаниям различных типов кислородно-водородных групп, анализ, как правило, осуществляется с использованием деформационных колебаний.

Спектроскопические исследования проведены для ряда полученных в работе фтор-замещенных составов. На рисунке 3.7 представлены результаты для составов с $x = 0.2$. Более подробное изучение спектров было проведено для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Полученные результаты представлены на рисунке 3.8.

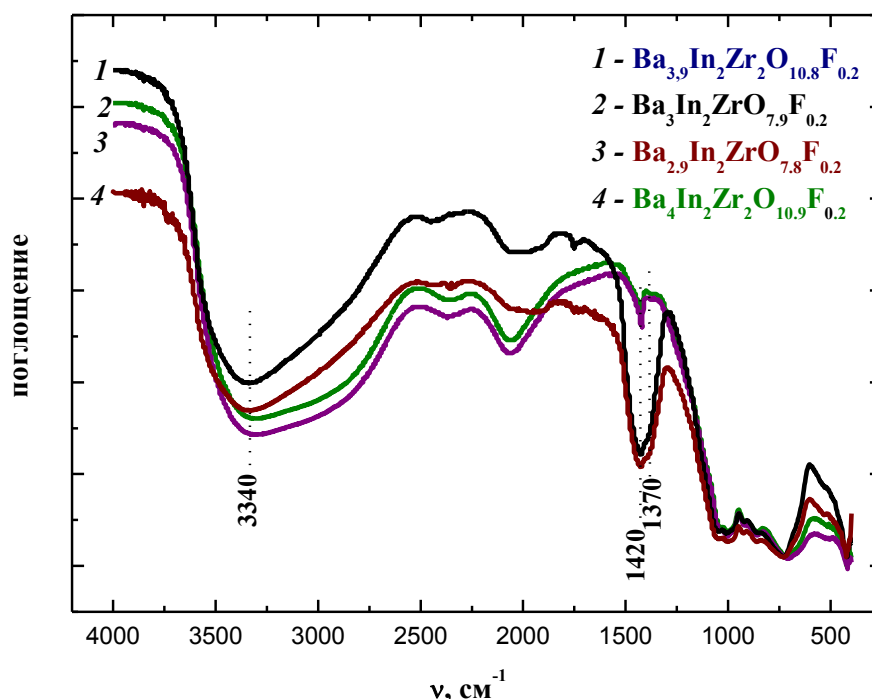


Рисунок 3.7 - ИК спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_{7.9}\text{F}_{0.2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ba}_{3.9}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ba}_{2.9}\text{In}_2\text{ZrO}_{7.8}\text{F}_{0.2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4) в области высоких частот

Во всех спектрах присутствует характерная широкая полоса валентных колебаний OH^- - групп $3600\text{--}2900\text{ см}^{-1}$. Данная полоса является однородной, что свидетельствует об энергетической однородности образующихся в процессе гидратации OH^- – групп. Низкочастотная полоса, характеризующая присутствие гидроксо-групп, осложненных водородными связями, менее выражена. В области деформационных колебаний OH^- - группы характеризуются дублетными полосами поглощения 1370 и 1420 см^{-1} , типичными для всех исследуемых фаз.

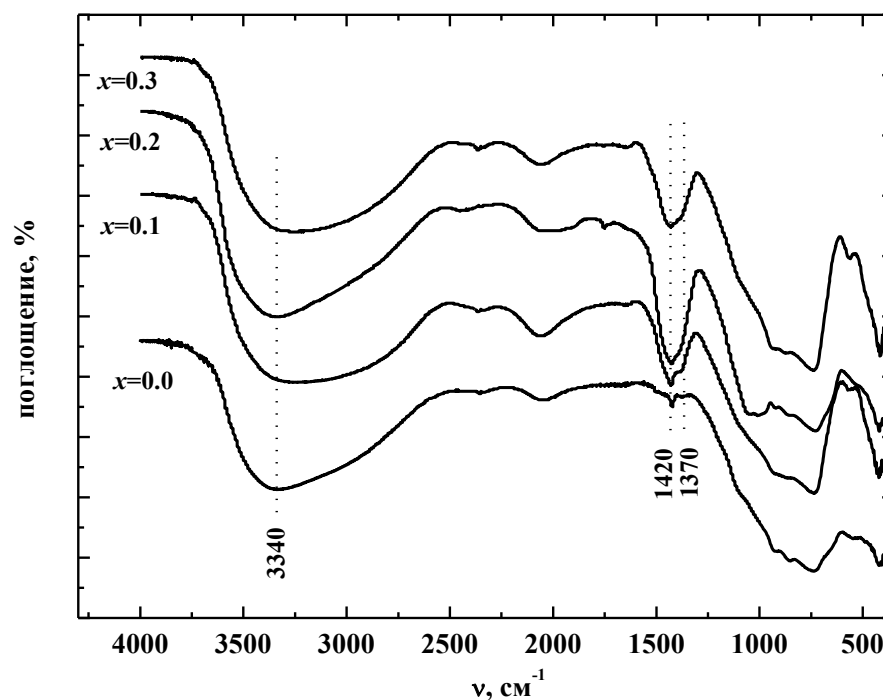


Рисунок 3.8 - ИК спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в области высоких частот

Таким образом, на основе анализа ИК-спектров можно сделать вывод о том, что основной формой нахождения протонов в составах $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) являются гидроксо-группы OH^- , которые не вовлечены в сильные водородные связи.

3.5. Электрические свойства

Для фтор-замещенных фаз $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) методом электрохимического импеданса проведены исследования общей проводимости в атмосферах различной влажности. На рисунке 3.9 приведен вид типичных годографов импеданса для состава $\text{Ba}_{9.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}$, снятых в сухой и влажной атмосферах при 400°C . Спектр состоит из двух неразрешенных полуокружностей. Для расчетов использовали значение сопротивления, отражающее объемные свойства образца, полученное путем экстраполяции первой полуокружности на ось абсцисс.

На рисунке 3.10 представлены температурные зависимости электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$). В области высоких температур ($600-900^\circ\text{C}$) значения электропроводностей в сухой и влажной атмосферах совпадают. Эффективная энергия активации составляет ~ 0.7 эВ. При температуре ниже 550°C во влажной атмосфере значения общей проводимости для всех составов возрастают относительно значений в сухой атмосфере. Энергия активации в этом температурном

интервале снижается до 0.42 эВ, что позволяет предполагать переход от кислородного переноса к протонному.

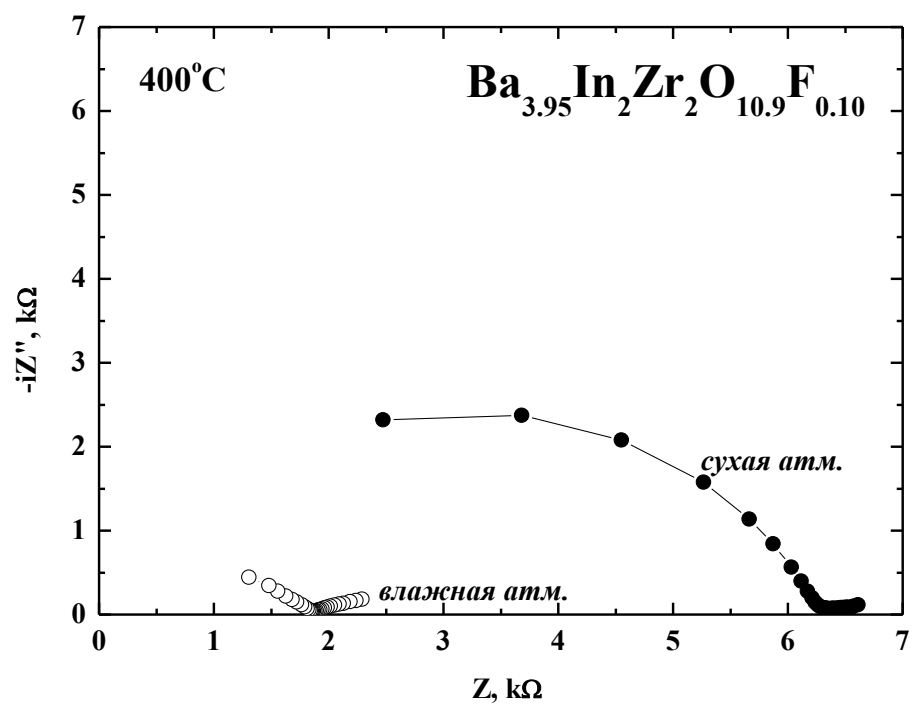


Рисунок 3.9 - Вид годографов импеданса для $\text{Ba}_{9.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}$ в атмосферах различной влажности

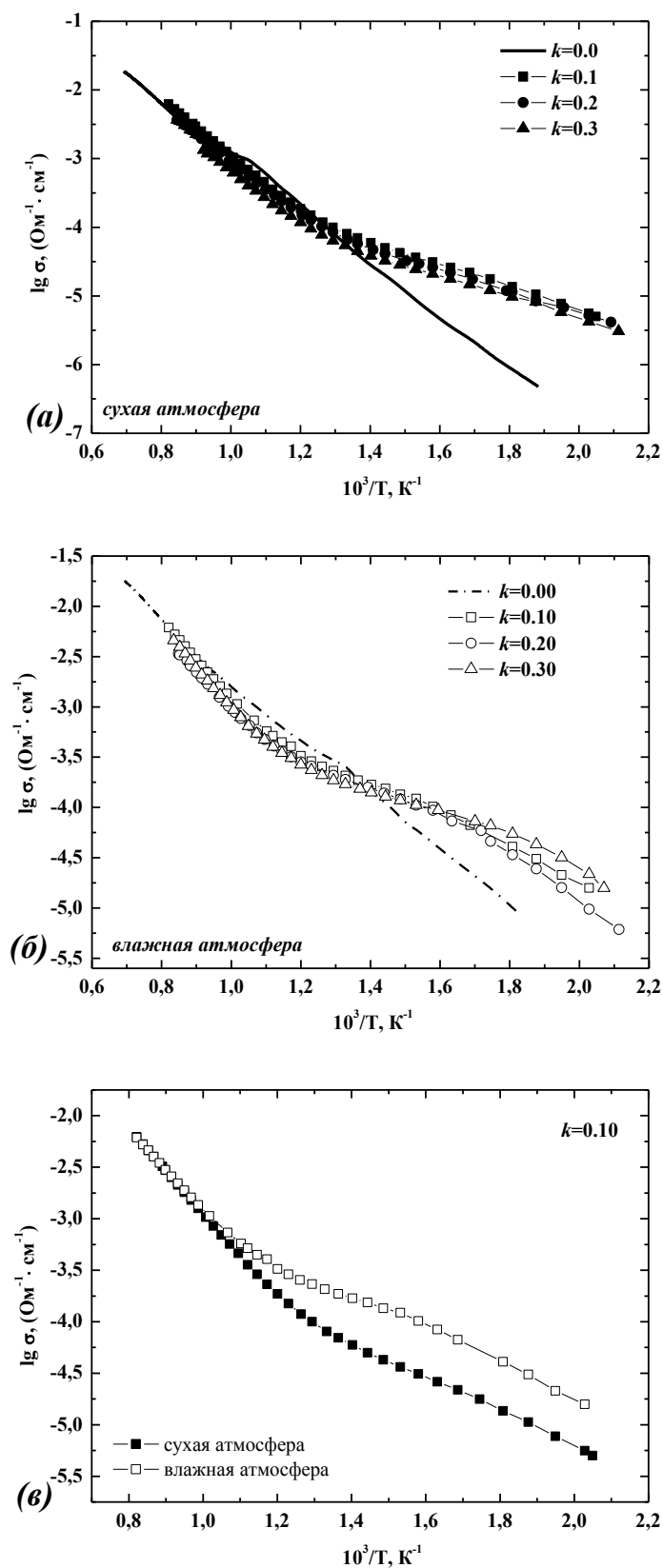


Рисунок 3.10 - Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ в сравнении с $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ в сухой (а) и влажной атмосферах (б), а также для $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}$ (закрытые значки – сухая атмосфера, открытые значки – влажная) (в)

Концентрационная зависимость проводимости представлена на рисунке 3.11. В температурном интервале, значимом с точки зрения реализации протонной проводимости (ниже 500°C), электропроводность оксифторидов выше, чем недопированного $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$. Эффекты более значимы в сухой атмосфере.

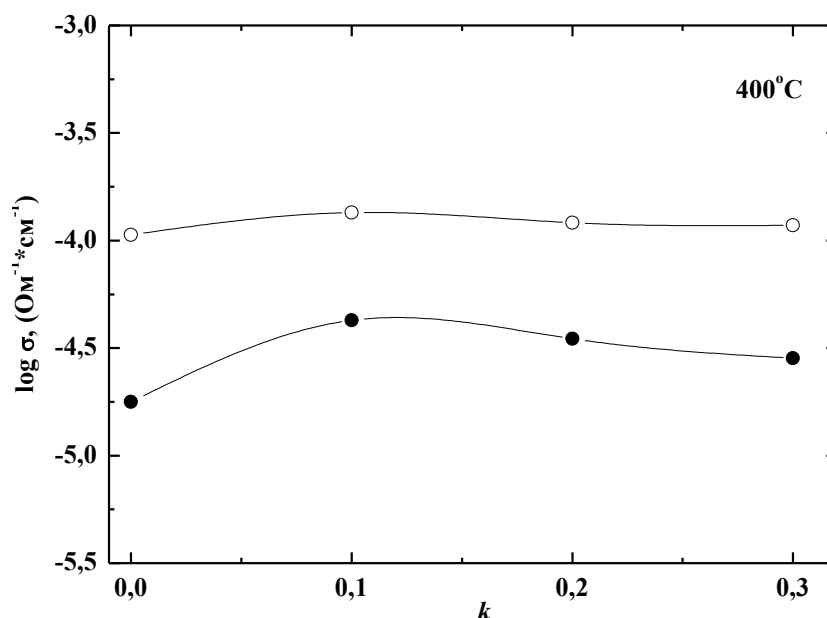


Рисунок 3.11 - Концентрационные зависимости общей проводимости в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки) атмосферах твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$

Таким образом, для фтор-замещенных составов, где половина позиций индия замещена ионами циркония и вакансии кислорода распределены статистически, сохраняется тенденция, выявленная нами ранее для твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [5]. Присутствие малых концентраций фтора в матрице $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ приводит к росту проводимости относительно недопированного состава, однако данная зависимость наблюдается только при температурах ниже 500°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования осуществлены синтез и комплексное исследование физико-химических свойств новых кислород-дефицитных оксифторидов на основе $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$. Проведен синтез составов, рентгенографически установлена ширина областей гомогенности $\text{Ba}_{3-0.5x}\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$), $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0.3$), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Установлено, что однофазные образцы характеризуются кубической структурой простого (одинарного) перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Показано, что вне зависимости от механизма анионного допирования, введение фтора в кислородную подрешетку существенным образом не влияет на параметры решетки.

Проведено исследование локальной структуры синтезированных фаз. Наличие полосы 435 см^{-1} в ИК спектре являются убедительным доказательством присутствия связи In-F в полученных оксифторидах. При этом гидратация исследуемых образцов не оказывает влияния на положение сигнала, ответственного за колебание связи In-F.

Термогравиметрические исследования показали, что все исследуемые оксифториды способны к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы, при этом концентрация фтора не влияет на степень гидратации, что обусловлено структурными особенностями исследуемых фаз.

Анализ ИК-спектров показал, что основной формой нахождения протонов в составах $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) являются гидроксо-группы OH^- , которые не вовлечены в сильные водородные связи.

Для фтор-замещенных фаз $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) методом электрохимического импеданса проведены исследования общей проводимости в атмосферах различной влажности. Показано, что для данных фаз, в которых вакансии кислорода распределены статистически, сохраняется тенденция, выявленная нами ранее для твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Присутствие малых концентраций фтора в матрице $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ приводит к росту проводимости относительно недопированного состава, однако данная зависимость наблюдается только при температурах ниже 500°C .

Таким образом, в работе осуществлен принципиально новый подход к управлению подвижностью протонов - применен метод гетеровалентного допирования анионной подрешетки к протонпроводящим сложным оксидам со статистически распределенными вакансиями кислорода, что позволило получить новый класс фтор-замещенных анион-дефицитных фаз, которые принципиально могут быть использованы в качестве компонентов различных электрохимических устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iwahara H. High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides // Colomban Ph. (Ed.) Solid, membranes, and Gels-Materials and Devices: Cambrige Univ. Press. 1992. P.190-205.
2. P.Hagenmuller Nonstiochiometry in oxides: extended defects in perovskite-related phases [Text] / Hagenmuller P., Pouchard M., Grenier J.C. // J. Mater. Educ. - 1990. - V.12. - P.297-324.
3. . D.M. Smyth Defect and ordering in perovskite-related oxides [Text] / Smyth D.M. // Ann. Rev. Mater. Sci. - 1985. - №5. - P.329-357.
4. И.Е. Анимица Синтез, структура и электрические свойства кислород-дефицитных перовскитов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [Текст] / Анимица И.Е., Догодаева Е.Н., Нохрин С.С., Косарева О.А., Нейман А.Я. // Электрохимия – 2010. Т.46. №7. С.785-791.
5. I. Animitsa Electrical properties of the fluorine-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [Text] / Animitsa I., Tarasova N., Filinkova Ya. // Solid State Ionics. – 2002. - V.207. – P.29-37.
6. Анимица И.Е. Догодаева Е.Н., Нохрин С.С., Косарева О.А., Нейман А.Я. Синтез, структура и электрические свойства кислород-дефицитных перовскитов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ // Электрохимия. – 2010. Т.46. №7. С.785-791.
7. Last J.T. Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials [Text] / J.T. Last // Physical Review. - 1957. - V.105. - P.1740-1750.
8. Karlsson M. Short-range structure of proton-conducting $\text{BaM}_{0.10}\text{Zr}_{0.90}\text{O}_{2.95}$ (M=Y, In, Sc and Ga) investigated with vibrational spectroscopy [Text] / M. Karlsson, I. Ahmed, A. Matic, S. G. Eriksson // Solid State Ionics. - 2010. - V.181- P.126–129.
9. Zhang G.B. Protonic conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [Text] / G.B. Zhang, D.M. Smyth // Solid State Ionics. - 1995. - V.82. - P.153-160.
10. Norby T. Dissolution of Protons in Oxides [Text] / T. Norby // The Korean J. Of Ceramics. - 1998. - V.2. - №4. - P.128-135.
11. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды [Текст] / Г.В. Юхневич. - М.: Наука, 1973. - 205с.

УДК 544.6.018.42-16

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ ИОННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ $Ba_2In_2O_5$

© 2013 г. Н. А. Тарасова¹, И. Е. Анимича

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия

Поступила в редакцию 29.06.2012 г.

В работе определены подвижности кислорода и протонов для F^- -замещенных твердых растворов на основе браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$, и проведен анализ их концентрационных зависимостей. Установлено, что небольшие добавки более подвижного аниона (ионов F^-) способствуют увеличению подвижности кислорода, как результат дополнительных эффектов отталкивания ионов разной природы в анионной подрешетке. Уменьшение подвижности кислорода при больших концентрациях фтора происходит из-за перекрывания диффузионных путей миграции, так как оба аниона — фторид-ионы и ионы кислорода, движутся по кислородным вакансиям. Концентрационные зависимости подвижности протонных носителей проявляют аналогичный характер, что обусловлено влиянием кислородной подрешетки. Используемый в работе метод анионного допирования может быть рекомендован как общий способ улучшения транспортных характеристик кислородно-ионных и протонных проводников с перовскитоподобной структурой.

Ключевые слова: браунмиллерит, оксифторид, анионное допирование, ионная проводимость, подвижность кислорода, подвижность протонов

DOI: 10.7868/S0424857013070177

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач химического материаловедения является поиск новых керамических материалов с заданными свойствами для использования в различных электрохимических устройствах. Среди них особое место занимают протонные электролиты, так как протон, как носитель заряда, в силу своей специфики способен проявлять высокую подвижность, тем самым обеспечивая значимый уровень транспортных свойств. Благодаря селективному транспорту протонов многие протонные твердые электролиты уже нашли практическое применение в качестве мембран таких устройств, как топливные элементы, водородные насосы и сенсоры, электролизеры для получения водорода, мембранные реакторы (де)гидрирования углеводородов [1].

Среди сложноокисидных соединений, проявляющих протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от нее. Наличие вакантных позиций в анионной подрешетке способствует возможности диссоциативного поглощения паров воды и

проявлению протонной проводимости. Кислородные вакансии могут задаваться либо акцепторным допированием, либо являться структурным дефектом. Максимальный кислородный дефицит реализуется для фаз со структурой браунмиллерита $A_2B_2O_5$ и $A_2BB'O_5$, которые способны обратимо поглощать до 1 моль воды на формульную единицу. Наиболее изученным с точки зрения транспортных характеристик является индат бария $Ba_2In_2O_5$. Оптимизация его свойств достигается путем различного рода замещений. На сегодняшний момент наиболее изучено допирование катионных А- и В-подрешеток [2–20]. Однако реализация метода анионного замещения может открыть принципиально новые пути для модификации структуры и транспортных свойств соединений. Можно полагать, что введение в анионную подрешетку ионов другой природы значительным образом повлияет на подвижность кислорода и, как следствие, протонов, поскольку динамика кислородной подрешетки определяет их подвижность.

В предыдущих работах [21–24] нами была показана принципиальная возможность получения новых оксифторидных фаз на основе индата бария $Ba_2In_2O_5$ путем частичного замещения ионов

¹ Адрес автора для переписки: Natalia.Tarasova@usu.ru (Н.А. Тарасова).

кислорода на фторид-ионы ($F^- \rightarrow O^{2-}$). При варьировании соотношения BaO/BaF₂ происходит формирование твердых растворов, с одной стороны, без изменения количества вакансий кислорода, но с образованием вакансий в катионной подрешетке бария в соответствии с формулой $Ba_{2-0.5x}[V_{Ba}]_{0.5x}In_2O_{5-x}F_x[V_O]_1$, а с другой стороны — с уменьшением анионных вакансий в соответствии с формулой $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y[V_O]_{1-0.5y}$.

Результаты электрических измерений твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ ($0 \leq y \leq 0.24$) показали, что введение малых концентраций фтора в структуру сложных оксидов приводит к резкому увеличению электропроводности. Для выявления природы данного эффекта необходим анализ подвижности ионных носителей заряда.

Целью настоящей работы явилось установление влияния анионного допирования $F^- \rightarrow O^{2-}$ на подвижность кислорода и протонов в твердых растворах на основе $Ba_2In_2O_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ ($0 \leq y \leq 0.24$) были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO₃, In₂O₃, BaF₂. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1200°C) и многократных перетираниях.

Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α-излучении в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 80° . Расчеты параметров решетки проводили с помощью программы Celref.

Термический анализ гидратированных образцов проводили на термоанализаторе TG STA 409 PC Luxx NETZSCH в интервале температур 25–1300°C, скорость нагрева 10°/мин.

Для измерений электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 24 ч. Плотность полученной керамики составила ~85%. Вжигание платиновых электродов проводили при температуре 900°C в течение 3 ч.

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц–1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса ИПИ-3. Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с T , pH_2O и pO_2 . Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного

обеспечения Zview software fitting. Удельную электропроводность рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_{sp} = \frac{1}{R} \left(\frac{l}{S} \right), \quad (1)$$

где l — толщина образца, см; S — площадь поверхности поперечного сечения, см²; R — объемное сопротивление образца, Ом, рассчитанное из данных электрохимического импеданса.

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности и pO_2 . Влажную атмосферу получали барботированием воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия KBr ($pH_2O = 1.92 \times 10^{-2}$ атм). Сухую атмосферу задавали циркуляцией газа через порошкообразный пентаоксид фосфора P₂O₅ ($pH_2O = 3.2 \times 10^{-5}$ атм). Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа CO₂ из воздуха, для влажной атмосферы — с помощью с 20%-ного раствора NaOH, для сухой — с использованием реактива “Аскарит”. Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Изучение электропроводности при варьировании pO_2 проводили в интервале парциальных давлений кислорода 0.21– 10^{-20} атм. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью “кислородного насоса” и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из стабилизированного твердого электролита на основе ZrO₂. Методы разделения общей проводимости на парциальные вклады представлены в [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было установлено, что на основе индата бария $Ba_2In_2O_5$ происходит образование твердого раствора $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$, $0 \leq y \leq 0.24$ [23, 24]. Однако в системе BaO–BaF₂–In₂O₃ очевидно существует область гомогенности, прилегающая к составу $Ba_2In_2O_5$, соответственно возможно образование твердых растворов для других квазибинарных разрезов. Нами были получены твердые растворы $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ в интервале $0 \leq x \leq 0.30$, которые также характеризовались структурой браунмиллерита с объемно-центрированной орторомбической ячейкой, пр. гр. *Ibm2* (для $Ba_2In_2O_5$ $a = 0.6094(1)$ нм, $b = 1.6740(2)$ нм, $c = 0.5959(3)$ нм, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), при введении F^- также значимых изменений параметров решетки не происходило.

На рис. 1, 2 представлены типичные зависимости общей электропроводности при изменении температуры и pO_2 для сухой и влажной атмосферы для некоторых составов из области гомогенности $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$.

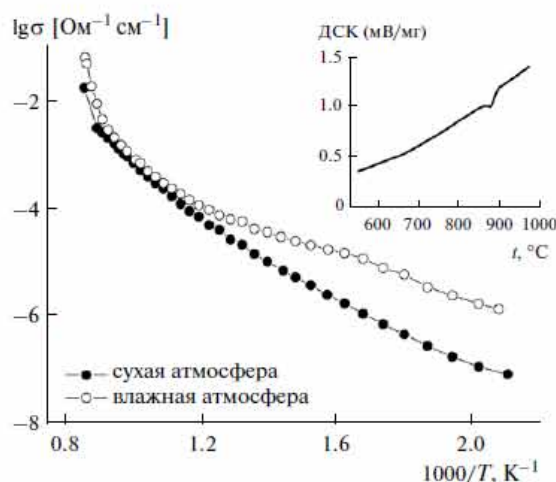


Рис. 1. Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10}$ в сухой ($p\text{H}_2\text{O} = 3.2 \times 10^{-3}$ атм) и влажной ($p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \times 10^{-2}$ атм) атмосфере; на вставке показана кривая ДСК.

Для исследуемого твердого раствора $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ сохранялись все основные закономерности транспортных свойств, описанные для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ [24]. Обобщая эти данные можно выделить основное. Для температурных зависимостей электропроводностей (рис. 1): ниже 600°C фиксируется чувствительность электропроводности к присутствию паров воды, что свидетельствует о появлении протонного вклада проводимости; для всех составов в области температур $\sim 900^\circ\text{C}$ сохраняется фазовый переход "порядок–беспорядок", характерный для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, который сопровождается эндотермическим эффектом на кривой, полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 1, вставка). Для изотерм $\sigma=f(p\text{O}_2)$ (рис. 2): в области высоких парциальных давлений кислорода зависимости носят положительный характер, что свидетельствует о появлении вклада электронной проводимости p -типа; в области средних и низких значений $p\text{O}_2$ электропроводность не зависит от давления кислорода, что указывает на преобладающий вклад ионной проводимости; во влажной атмосфере (при температуре ниже 700°C) по сравнению с сухой наблюдается увеличение общей проводимости во всем интервале $p\text{O}_2$, что связано с увеличением концентрации протонных дефектов и появлением протонного вклада проводимости. Проведя комплекс измерений по разделению общей проводимости на парциальные вклады [24], в настоящей работе мы сфокусировали свое внимание на анализе концентрационных зависимостей электропроводностей.

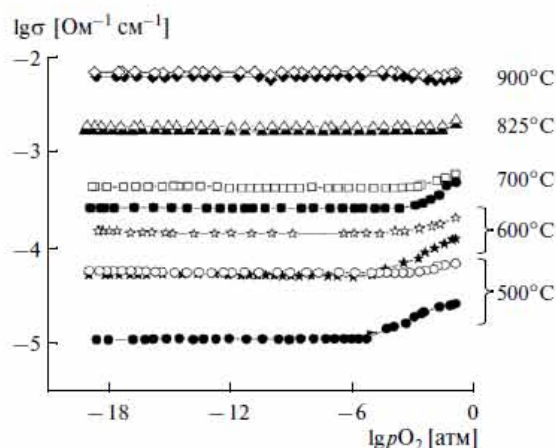


Рис. 2. Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода для состава $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ ($x = 0.05$) в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки) атмосфере.

Для обоих твердых растворов установлено, что введение малых концентраций фтора в структуру сложных оксидов приводит к резкому увеличению электропроводности. На рис. 3, 4 представлены концентрационные зависимости общей и парциальных электропроводностей для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ в сухой и влажной атмосферах. Как видно, вне зависимости от механизма введения фтора для всех исследуемых составов прослеживается общая тенденция роста проводимости при малых концентрациях допанта. Наличие максимума ионной проводимости твердых растворов с двумя сортами подвижных анионов было определено как *поланионный эффект* [22] (по аналогии с известным эффектом для катионных проводников, но имеющим противоположную тенденцию). Для выявления факторов, определяющих данную зависимость, необходим анализ подвижностей ионных носителей тока. Расчеты, представленные ниже, сделаны в предположении, что все ионы принимают участие в электропереносе. Другими словами, эти величины носят оценочный характер, но, тем не менее, позволяют выявить основные закономерности ионного транспорта.

Подвижность вакансий кислорода может быть рассчитана из известного соотношения:

$$\sigma_{V_o^x} = Ze c_{V_o^x} \mu_{V_o^x}, \quad (2)$$

где Ze — абсолютная величина заряда; $c_{V_o^x}$ — концентрация вакансий кислорода ($1/\text{cm}^3$); $\mu_{V_o^x}$ — их подвижность ($\text{cm}^2/\text{V s}$). Концентрация вакансий кислорода для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}[\text{V}_{\text{Ba}}]_{0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x[\text{V}_o]_1$

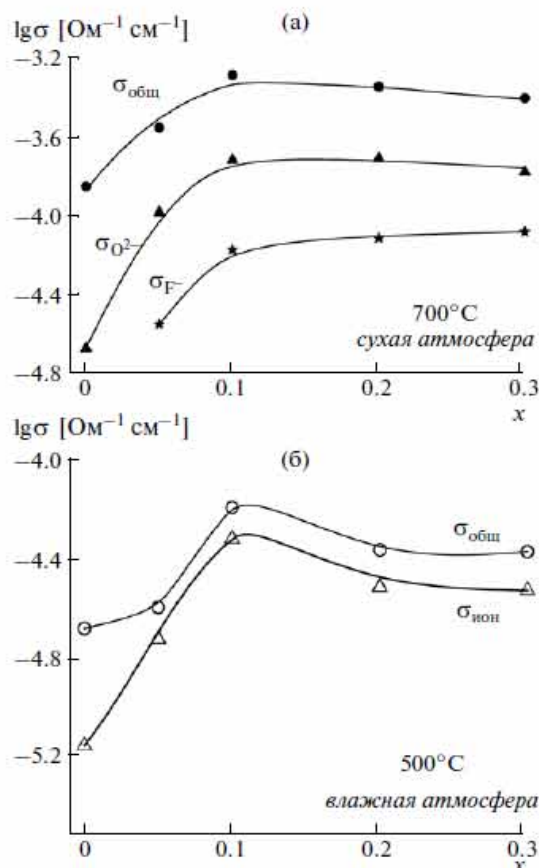


Рис. 3. Концентрационные зависимости общей и парциальных электропроводностей для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ в сухой атмосфере при 700°C (а) и во влажной атмосфере при 500°C (б).

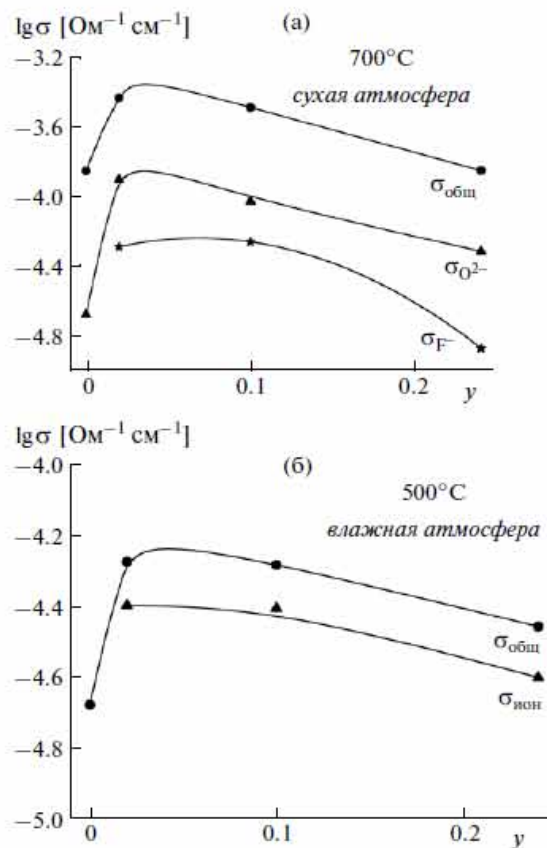


Рис. 4. Концентрационные зависимости общей и парциальных электропроводностей твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ в сухой атмосфере при 700°C (а) и во влажной атмосфере при 500°C (б).

неизменна, для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y[\text{V}_{\text{O}}]_{1-0.5y}$ она уменьшается с ростом концентрации допанта и определяется как $(1 - 0.5y)$.

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости подвижности вакансий кислорода при 700°C для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$. Как видно, наибольшая подвижность кислорода наблюдается для составов с малыми добавками фтора ($x = 0.10$ и $y = 0.02$). При этом максимумы на кривых подвижности совпадают с максимумами, наблюдаемыми на концентрационных зависимостях ионной проводимости (рис. 3, 4), т.е. малые концентрации фтора приводят к увеличению подвижности кислородных вакансий и, соответственно, к росту значений кислородно-ионной проводимости.

Анализируя факторы, влияющие на подвижность ионов, можно констатировать, что при введении в кислородную подрешетку ионов фтора геометрический (размерный) фактор не является определяющим. С точки зрения анализа таких

характеристик связи, как поляризуемость и изменение ее ионности, можно предположить, что появление более ионных связей $\text{In}-\text{F}$ приводит к увеличению ковалентности связи $\text{In}-\text{O}$. Это является неблагоприятным фактором для увеличения подвижности кислорода. Соответственно, и эта причина не является решающей. Наиболее убедительным, на наш взгляд, является объяснение изменения подвижности с точки зрения электростатического взаимодействия между ионами. Появление в одной подрешетке двух сортов подвижных анионов неизбежно должно привести к дополнительным эффектам электростатического отталкивания, что и приводит к росту подвижности. Вероятно, эта причина является наиболее общей, и это обстоятельство позволяет рассматривать этот метод — введение второго подвижного аниона, как общий способ увеличения подвижности кислорода в сложных оксидах с перовскитоподобной структурой.

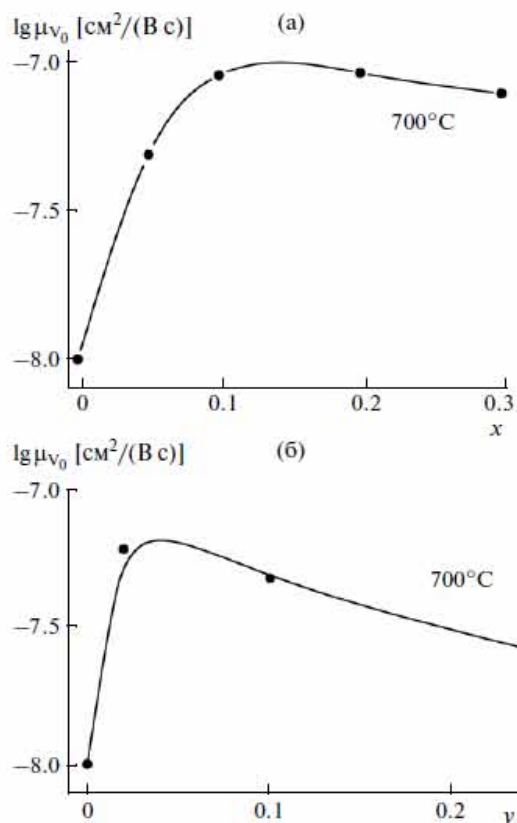


Рис. 5. Концентрационная зависимость подвижностей вакансий кислорода при 700°C для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ (а) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ (б).

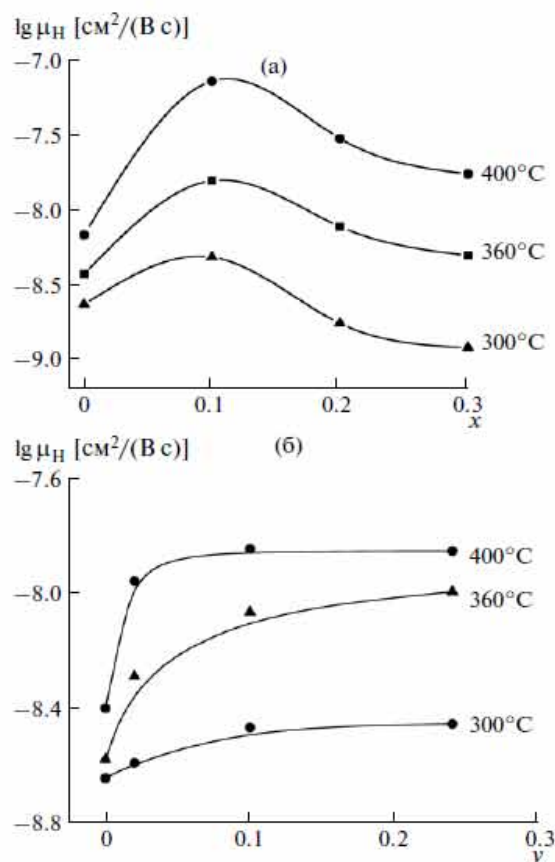
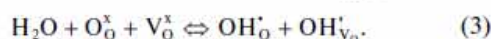


Рис. 6. Концентрационные зависимости подвижностей протонов для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ (а) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ (б).

Данные закономерности справедливы для области малых концентраций фтора, где ионы F^- не являются доминирующим типом носителей, но при этом активируют кислородную подрешетку. Очевидно, в области значимых концентраций фтора неизбежны эффекты уменьшения подвижности кислорода. Поскольку транспорт фторид-ионов и ионов кислорода осуществляется по одним дефектам — по кислородным вакансиям, то происходит перекрытие диффузионных путей миграции, соответственно подвижность падает.

Во влажной атмосфере происходит диссоциативное растворение паров воды в матрице сложного оксида согласно квазихимическому уравнению



Локализация протона на кислороде, стоящем в регулярной позиции, приводит к появлению дефекта OH_O^x , а на кислороде, пришедшем от молекулы воды и занявшем структурную вакансию — к появлению $OH_{V_O}^x$. Наиболее подробно особенности

квазихимического описания процессов растворения паров воды для сложных оксидов, содержащих структурные вакансии кислорода, обсуждены ранее в [25, 26].

Подвижность протонных носителей рассчитывали, исходя из уравнения

$$\sigma_{H^+} = Zec_{H^+}\mu_{H^+}, \quad (4)$$

где c_{H^+} — концентрация протонных носителей, μ_{H^+} — их подвижность. Концентрация протонов (c_{H^+}) рассчитывается по уравнению

$$c_{H^+} = \frac{n_{H_2O}^2}{V_{cell}}, \quad (5)$$

где n_{H_2O} — количество поглощенной воды на элементарную ячейку (расчет проводили из данных по термогравиметрии гидратированных образцов), V_{cell} — объем элементарной ячейки.

На рис. 6 представлены концентрационные зависимости подвижности протонов для твердых

растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$. Как видно, введение небольших концентраций фтора приводит к росту подвижности протонных носителей, что хорошо согласуется с данными общей электропроводности во влажной атмосфере. Очевидно, этот факт обусловлен увеличением подвижности кислорода в присутствии малых концентраций фтора. К настоящему времени хорошо известно, что динамика кислородной подрешетки определяет подвижность протонов. Действительно, наблюдается корреляция в концентрационных зависимостях подвижности протонов и вакансий кислорода. В области больших концентраций фтора подвижность протонов уменьшается ($\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$) или изменяется незначительно ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$).

Таким образом, введение небольших концентраций допанта, обладающего большей подвижностью, чем анионы исходной матрицы, приводит к активации кислородной подрешетки и увеличению подвижности ионных носителей заряда как в сухой, так и во влажной атмосферах, что, соответственно, обуславливает рост электропроводности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31234 мол а и конкурса на проведение научных исследований УрФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reijers R., Haije W. Literature review on high temperature proton conducting materials // Energy research Centre of the Netherlands. 2008. ECN-E-08-091.
2. Yao T., Uchimoto Y., Kinuhata M., Inagaki T., Yoshida H. // Solid State Ionics. 2000. V. 132. P. 189.
3. Yamamura H., Yamada Y., Toshiyuki M., Tooru A. // Solid State Ionics. 1998. V. 108. P. 377.
4. Hashimoto T., Yoshinaga M., Ueda Y., Komazaki K., Asaoka K., Wang S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2002. V. 169. P. 909.
5. Ta T.Q., Tsuji T., Yamamura Y. // J. Alloys and Compounds. 2006. V. 408–412. P. 253.
6. Noirault S., Quarez E., Piffard Y., Joubert O. // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 1157.
7. Kakinuma K., Yamamura H., Haneda H., Atake T. // Solid State Ionics. 2001. V. 140. P. 301.
8. Mitome M., Okamoto M., Bando Y. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19. P. 2284.
9. Uchimoto Y., Takagi H., Yao T., Ozawa N., Inagaki T., Yoshida H. // J. Synchrotron Rad. 2001. V. 8. P. 857.
10. Liu Y., Withers R.L., Gerald J.F. // J. Solid State Chemistry. 2003. V. 170. P. 247.
11. Kakinuma K., Yamamura H., Haneda H., Atake T. // Solid State Ionics. 2002. V. 154–155. P. 571.
12. Kakinuma K., Yamamura H., Atake T. // J. Therm. Anal. Calorim. 2002. V. 69. P. 897.
13. Schöber T. // Solid State Ionics. 1998. V. 109. P. 1.
14. Hideshima N., Hashizume K. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 1659.
15. Quarez E., Noirault S., Caldes T., Joubert O. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 1136.
16. Jayaraman V., Magrez A., Caldes M., Joubert O., Ganne M., Piffard Y., Brohan L. // Solid State Ionics. 2004. V. 170. P. 17.
17. Jayaraman V., Magrez A., Caldes M., Joubert O., Taulelle F., Rodriguez-Carvajal J., Piffard Y., Brohan L. // Solid State Ionics. 2004. V. 170. P. 25.
18. Rolle A., Vannier R.N., Giridharan N.V., Abraham F. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2095.
19. Rolle A., Roussel P., Giridharan N.V., Suard E., Vannier R.N. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1986.
20. Rolle A., Faflek G., Vannier R.N. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 113.
21. Тарасова Н.А., Спесивцева И.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 8. С. 98.
22. Animitsa I., Tarasova N., Filinkova Ya. // Solid State Ionics. 2012. V. 207. P. 29.
23. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимца И.Е. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, С. 1345. [Tarasova N.A., Filinkova Ya.V., Animitsa I.E. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. P. 1208.]
24. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимца И.Е. // Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 50. [Tarasova N.A., Filinkova Ya.V., Animitsa I.E. // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. P. 50.]
25. Анимца И.Е., Нейман А.Я., Шарафутдинов А.Р., Казакова М.Г. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 305. [Animitsa I.E., Neiman A.Y., Sharafutdinov A.R., Kazakova M.G. // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. P. 266.]
26. Animitsa I., Norby T., Marion S., Glockner R., Neiman A. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 357.